

FSE

\*\*\* ITERATION 1 \*\*\*

SET SMARTSELECT ON  
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF  
SET COMMAND COMPLETED

SEL L7 1- PN,APPS  
L8 SEL L7 1- PN APPS : 2 TERMS

SEA L8  
L9 1 L8

DEL L9- Y  
FSORT L7  
L9 1 FSO L7

0 Multi-record Families  
1 Individual Record Answer 1  
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF  
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF  
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/ (N) :y

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT  
AN 1997-055426 [06] WPIDS  
DNC C1997-018445  
TI Wholly aromatic liq. crystal polyester film for gas barrier application  
comprising terephthalic-, isophthalic- and hydroxybenzoic acid and bi  
phenylene based units.  
DC A23 A85  
PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD  
CYC 1  
PI JP 08281817 A 19961029 (199706)\* 4p <--  
ADT JP 08281817 A JP 1995-85444 19950411  
PRAI JP 1995-85444 19950411  
AN 1997-055426 [06] WPIDS  
AB JP 08281817 A UPAB: 19970205  
A transparent wholly aromatic liq. crystal polyester film comprises wholl  
aromatic liq. crystal polyester having a flow temp. of at least 280 deg.  
and contg. units of formulae (I) - (IV) with a mol. ratio of (II)/(I) of  
0.2-1.0, a mol ratio of ((III)+(IV))/(II) of 0.9-1.1 and a mol. ratio of  
(IV)/(III) of 0-1. The flow temp. is the temp. for exerting a melt  
viscosity of 48000 poises on extruding a resin heated with a temp.  
increase rate of 4 deg. C/minute with a load of 100 kgf/cm2 from a nozzle  
having an inner dia. of 1 mm and length of 10 mm. Also claimed is the  
prodn. of the polyester film by: (a) dissolving the wholly aromatic liq.  
crystal polyester in a solvent; (b) spreading and flowing the resulting  
soln.; and (c) evaporating the solvent.  
USE - The film is a suitable gas barrier film.  
ADVANTAGE - The film shows no anisotropy and has good heat  
resistance.  
Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-281817

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 7/01		7726-4F	B 2 9 D 7/01	
B 2 9 C 41/12		7310-4F	B 2 9 C 41/12	
C 0 8 G 63/60	N L P		C 0 8 G 63/60	N L P
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-85444

(22) 出願日 平成7年(1995)4月11日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 永嶋 徹

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 野村 秀夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 全芳香族液晶ポリエステルフィルムおよびその製造方法

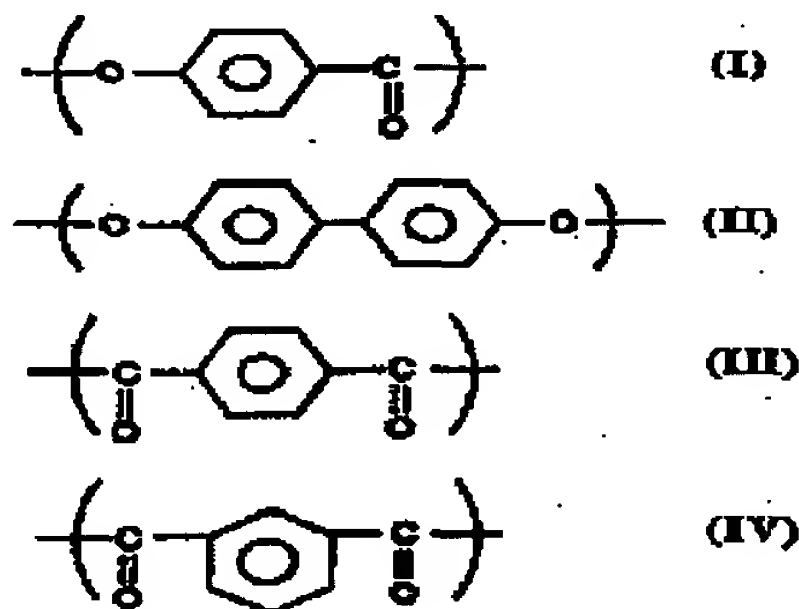
(57) 【要約】

【目的】耐熱性に優れる全芳香族液晶ポリエステルの透明フィルムおよびその製造方法を提供すること。

【構成】(1) 下記に定義する流動温度が280℃以上であり下記の構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなり、(II)/(I)のモル比率が0.2~1.0、[(III)+(IV)]/(II)のモル比率が0.9~1.0、(IV)/(III)のモル比率が0~1である全芳香族液晶ポリエステルからなる透明フィルム。

流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、熔融粘度が48000ポイズを示す温度である。

【化1】



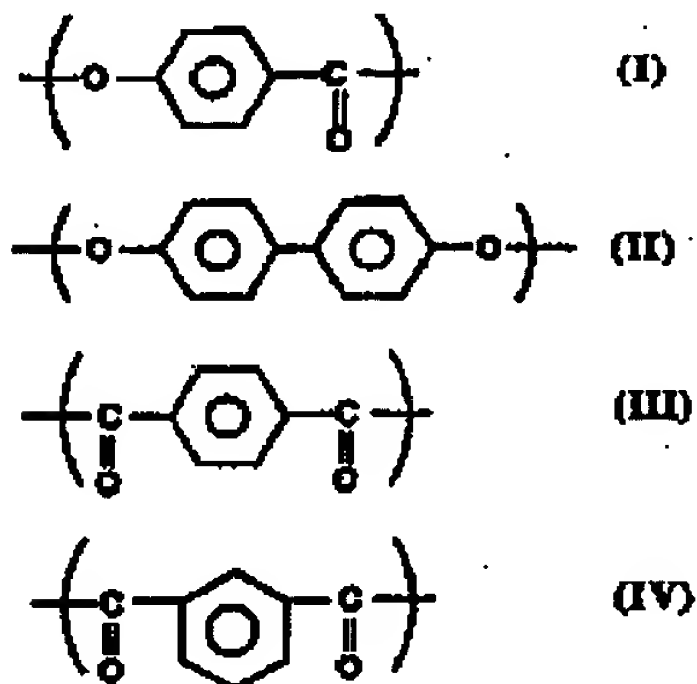
(2) (1) 記載の全芳香族液晶ポリエステルの溶剤に溶解させ、得られた溶液を流延した後、溶剤を蒸発させることを特徴とする透明フィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に定義する流動温度が280℃以上であり下記の構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなり、(II)/(I)のモル比率が0.2~1.0、[(III)+(IV)]/(II)のモル比率が0.9~1.1、(IV)/(III)のモル比率が0~1である全芳香族液晶ポリエステルからなる透明フィルム。

流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、熔融粘度が4800ポイズを示す温度である。

## 【化1】



【請求項2】請求項1記載の全芳香族液晶ポリエステルの溶剤に溶解させ、得られた溶液を流延した後、溶剤を蒸発させることを特徴とする透明フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れた特定の液晶ポリエステルよりなる透明フィルムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】液晶ポリエステルは、分子が剛直なため熔融状態でも絡み合いを起こさず液晶状態を有するポリドメインを形成し、低い剪断速度により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に熔融液晶型（サーモトロピック液晶）ポリマーと呼ばれている。液晶ポリエステルは、この特異的な挙動のため熔融流動性が極めて優れ、構造によっては300℃以上の耐熱変形性を有し、電子部品をはじめ、OA、AV部品、耐熱食器等の用途の成形体に用いられている。

【0003】一方、液晶ポリエステルよりなるフィルムは、上記特性に加え、そのガスバリアー性が優れることが知られているが、適切なフィルム加工技術が確立されていないため、その特性を生かした用途展開がほとんどなされていなかった。液晶ポリエステルフィルムの製造

に関しては、例えば、特開昭63-49415号公報には、単軸エクストルーダーを用いた押し出しフィルムの製造法が開示されているが、液晶ポリエステルが押し出し方向に著しく配向する特性があるために、フィルムの縦方向（流れ方向）の引張強さならびに引張弾性率に比べて、横方向のそれが弱くなる欠点が生じた。さらに、液晶ポリエステルは一般に結晶化速度が速いため、エクストルーダーを用いての押し出しフィルム加工においては十分な延伸が行えず30μm以下のフィルムを安定的に製造することは極めて難しかった。また、このような液晶ポリエステルの機械物性の異方性を緩和させるため、特表平4-506779号公報には互いに回転方向の異なる環状ポリマー流路を有する複数のダイを用いてフィルムを押し出し成形することにより、実質上配向方向が互いに垂直なフィルム同士の貼り合わせ品が得られ、上記問題点が解決される技術が開示されている。しかし、この場合にも得られたフィルムの厚みを薄くすることが難しく、30μm以下のフィルムの製造は実質上不可能であった。一方、液晶ポリエステルの等方性フィルムを得る方法として、特開昭62-64832号公報には、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、エチレングリコールからなるポリエステルのトリフルオロ酢酸に溶解した後、得られた溶液を流延し、透明フィルムを得ることが開示されているが、エチレングリコール鎖を含まない全芳香族ポリエステルについてはトリフルオロ酢酸に完全溶解しないため、透明フィルムを作成することができなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の問題点を解決して、耐熱性に優れた全芳香族液晶ポリエステルの透明フィルムおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の全芳香族液晶ポリエステルの溶剤に溶解させ、得られた溶液を流延した後、溶剤を蒸発させることにより上記目的を達成できることを見出し本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は以下に示す発明である。

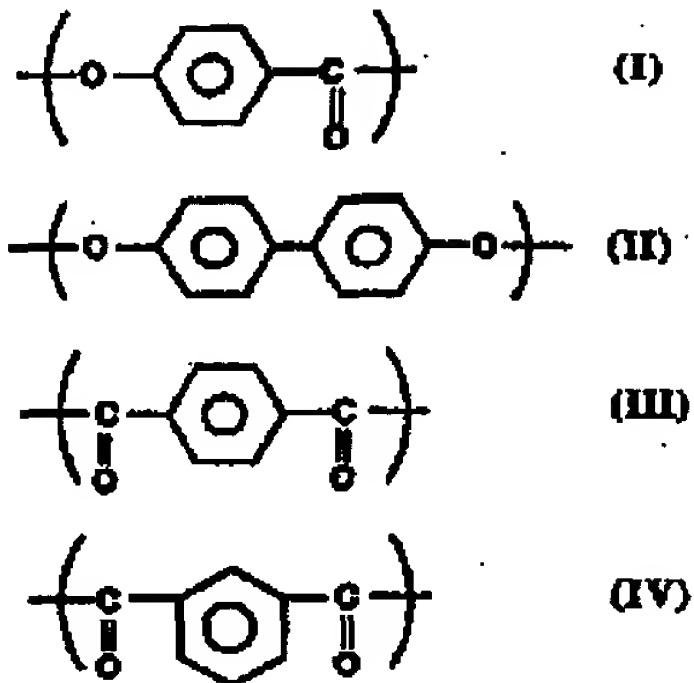
(1)下記に定義する流動温度が280℃以上であり下記の構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなり、(II)/(I)のモル比率が0.2~1.0、[(III)+(IV)]/(II)のモル比率が0.9~1.0、(IV)/(III)のモル比率が0~1である全芳香族液晶ポリエステルからなる透明フィルム。

流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、熔融粘度が4800

ボイズを示す温度である。

【0007】

【化2】



(2) (1)記載の全芳香族液晶ポリエステルを溶剤に溶解させ、得られた溶液を流延した後、溶剤を蒸発させることを特徴とする透明フィルムの製造方法。

【0008】本発明で使用される全芳香族液晶ポリエステルは、前記の構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなり、(II)/(I)のモル比が0.2~1.0、[(III)+(IV)]/(II)のモル比が0.9~1.1、(IV)/(III)のモル比が0~1であるものである。この液晶ポリエステルについては、例えば、特公昭47-47870号公報に記載されている。

【0009】本発明のフィルムを製造するには、まず全芳香族液晶ポリエステルの可溶性溶剤に溶解する。使用される溶剤は全芳香族液晶ポリエステルの溶解可能であれば特に限定されないが、部分的もしくは全体がフッ素化されたフェノールまたはその誘導体が好ましい。特に好ましい溶剤はペンタフルオロフェノールもしくはテトラフルオロフェノールを主成分としたもの、あるいはそれとクロロホルム等の塩素化合物との混合物である。全芳香族液晶ポリエステルの上記溶剤に溶かす方法は特に限定されないが、加熱して攪拌を行うことが一般的である。次いで、ポリマー溶液を流延し、流延物から溶媒を蒸発させることにより目的のフィルムを得ることができる。流延によるフィルムの製造法は特に限定されないが、スピンコーターを用いる方法、ドラム式キャストマシンを用いる方法等を利用することができる。本発明において得られるフィルムは、3μm以上、500μm以下であることが望ましい。好ましくは50μm以下、さらに好ましくは30μm以下である。得られるフィルムが500μm以下より厚い場合、流延作業の溶剤の蒸発に時間がかかり、その表面状態が不均一になるため好ましくない。

【0010】本発明の透明フィルムとは、可視光領域に

おいて光透過性のあるフィルムを示す。好ましい透明フィルムは、10μm厚み相当において波長550nmでの光透過率が20%以上のものであり、さらに好ましくは40%以上のものである。

【0011】なお、本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物または本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。また、少量の熱可塑性樹脂、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテルおよびその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等や、少量の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の、一種または二種以上を添加することもできる。本発明の全芳香族液晶ポリエステルフィルムは、耐熱性、電気絶縁性、その他の電気特性等の優れた性質を生かして、8ミリビデオテープの基材、業務用デジタルビデオテープの基材、フレキシブルプリント配線板(FPC)用フィルム、テープオートメテッドボンディング(TAB)用フィルム、透明導電性(ITO)フィルムの基材、偏光フィルムの基材、各種調理食品用、電子レンジ加熱用のレトルト食品包装用フィルム、電磁波シールド用フィルム基材、抗菌性フィルム(抗菌剤を添加)、半導体IC用パッケージフィルム、気体分離用フィルム等に用いられる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

繰り返し構造単位が前記(I)、(II)、(III)、(IV)からなり、(I):(II):(III):(IV)のモル比が60:20:15:5であり前記の方法で求めた流動温度が323℃である全芳香族液晶ポリエステル10mgをテトラフルオロフェノール10gと混合し、60℃で混合することにより透明で均一な溶液を得た。このポリマー溶液を水平なガラス板上に流延し、100℃で3時間かけて徐々に溶剤を蒸発させて透明なフィルムを得た。得られたフィルムは厚さが9μmであった。このフィルムを可視紫外分光光度計を用いて、波長550nmにおける光透過率を測定したところ63%であった。また、このフィルムの広角X線回折像を測定の結果、明確な回折ピークはみられず、分子鎖はほとんど配向していないことがわかった。このフィルムを加熱したところ、320℃まで変形を生じることがなかった。

【0013】比較例1

実施例1の全芳香族液晶ポリエステルのTダイ式の一軸押し出し機で押し出し製膜し、厚さ150μmの不透明

なフィルムを得た。このフィルムの広角X線回折像(Cuターゲット)を測定の結果、 $2\theta = 20^\circ$  付近に明確な回折パターンがみられた。

【0014】比較例2

前記(1)の構造単位60モル%およびポリエチレンテレフタレート(構造単位40モル%)からなり、前記の方法で求めた流動温度が $179^\circ\text{C}$ である半芳香族液晶ポリエステルを用いる以外は実施例1と同様にして透明なフィルムを得た。得られたフィルムは厚さが $10\mu\text{m}$ であ

った。また、このフィルムの広角X線回折像を測定の結果、明確な回折ピークはみられず、分子鎖はほとんど配向していないことがわかった。このフィルムを加熱したところ、 $130^\circ\text{C}$ において変形を生じた。

【0015】

【発明の効果】本発明の全芳香族液晶ポリエステルフィルムは、異方性がなく、耐熱性が優れていることから、耐熱用途でのガスバリアー膜等での応用が期待されるものである。